

009951868

WPI Acc No: 1994-219581/199427

Related WPI Acc No: 1994-210235; 1994-219737

XRAM Acc No: C94-099793

XRPX Acc No: N94-173560

Wet treatment method e.g. cleaning of surfaces - comprises electrolysing water to generate anodic water and cathodic water and using one or both of these for the surface treatment

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE); NIPPON ELECTRIC CO (NIDE)

Inventor: AOKI H; NAKAJIMA T

Number of Countries: 008 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 605882	A1	19940713	EP 93121011	A	19931228	199427 B
JP 6260480	A	19940916	JP 93105991	A	19930409	199442
JP 7051675	A	19950228	JP 93218211	A	19930810	199517
US 5578193	A	19961126	US 94179339	A	19940110	199702
			US 95501431	A	19950712	
EP 605882	B1	19961211	EP 93121011	A	19931228	199703
DE 69306542	E	19970123	DE 606542	A	19931228	199709
			EP 93121011	A	19931228	
JP 2581403	B2	19970212	JP 93218211	A	19930810	199711
CN 1092477	A	19940921	CN 94100382	A	19940108	199716
JP 9181027	A	19970711	JP 93105991	A	19930409	199738
			JP 96283979	A	19930409	
JP 2859081	B2	19990217	JP 93105991	A	19930409	199912
KR 9609070	B1	19960710	KR 94196	A	19940107	199921
JP 2000219982	A	20000808	JP 96283979	A	19930409	200043 N
			JP 200019606	A	19930409	
JP 3191700	B2	20010723	JP 93105991	A	19930409	200143
			JP 96283979	A	19930409	
JP 3209223	B2	20010917	JP 96283979	A	19930409	200156 N
			JP 200019606	A	19930409	

Priority Applications (No Type Date): JP 93218211 A 19930810; JP 9317954 A 19930108; JP 93105991 A 19930409; JP 96283979 A 19930409; JP 200019606 A 19930409

Cited Patents: 7.Jnl.Ref; EP 286233; EP 300793; EP 496605; JP 4074587; JP 4076127; JP 4193235; JP 4314408; JP 5057282; JP 1130781; JP 61268391; US 5175124; JP 4074587; JP 4076127; JP 4193235; JP 4314408; JP 5057282

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 605882	A1	E	13	C02F-001/46	
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
JP 6260480	A		5	H01L-021/308	
JP 7051675	A		5	C02F-001/46	
US 5578193	A		9	C02F-001/461	Cont of application US 94179339
EP 605882	B1	E	12	C02F-001/46	
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
DE 69306542	E			C02F-001/46	Based on patent EP 605882
JP 2581403	B2		5	C02F-001/46	Previous Publ. patent JP 7051675
CN 1092477	A			C23G-001/00	
JP 9181027	A		5	H01L-021/304	Div ex application JP 93105991
JP 2859081	B2		5	H01L-021/304	Previous Publ. patent JP 6260480
KR 9609070	B1			C23G-001/00	
JP 2000219982	A		6	C23G-001/00	Div ex application JP 96283979
JP 3191700	B2		5	H01L-021/306	Div ex application JP 93105991
					Previous Publ. patent JP 9181027
JP 3209223	B2		6	H01L-021/306	Div ex application JP 96283979
					Previous Publ. patent JP 2000219982

Abstract (Basic): EP 605882 A

Method comprises: electrolysing water to generate fresh anodic water contg. H⁺ and fresh cathodic water contg. OH⁻; and continuously

contacting one of these with the surface to be treated. Preferably the other of these is also brought into contact with the surface after the first. Pref. the dc current is controlled to control the H^+ and OH^- concns.

Method is claimed for cleaning a dielectric film surface which is contaminated with colloidal silica by contacting the surface with the fresh cathodic water.

Appts. comprises: an electrolysis tank; purified water supply; dc supply; and a treatment tank for each of the anodic and cathodic water streams.

An electrolysis aid is added to the water, pref. CO_2 or an ammonium salt, esp. ammonium acetate. The water may also be irradiated during electrolysis at a wavelength not above 400 nm. The irradiation may be carried out only in the initial stages until a steady state current is reached.

Appts. also includes sensors for the H^+ and OH^- ion concns. which control the dc power supply and/or rate of addn. of electrolysis aid and/or intensity of the irradiation.

In a cyclic appts., waste water from the wet treatment stage(s) is purified and ion-exchanged before being returned to the electrolyser.

USE/ADVANTAGE - Esp. in cleaning an Si wafer or a dielectric film on the wafer used in mfr. of industrial or medical prods. Can also be used to clean a metal surface (e.g. aluminium film formed in semiconductor device mfr. and finely patterned by etching with a Cl -contg. gas) without damage. Method where article is an Si wafer used in semiconductor prodn. is specifically claimed. Wet treatment cleaning is carried out without any pollution or waste disposal problems.

Dwg. 0/3

Abstract (Equivalent): EP 605882 B

A method for wet treatment of a surface or surfaces of an article for producing a semiconductor device to clean or etch the surface or surfaces, comprising the steps of: a) electrolyzing purified water in an electrolysis tank (10) so as to prepare fresh anodic water which contains hydrogen ions (H^+) and fresh cathodic water which contains hydroxide ions (OH^-) and separate the anodic water and the cathodic water from each other; and b) continuously bringing selected one of said fresh anodic water and said fresh cathodic water into contact with the surface or surfaces of the article subject to wet treatment at a location outside the electrolysis tank.

(Dwg. 1/3)

Abstract (Equivalent): US 5578193 A

A method for wet treatment of a surface or surfaces of an inorganic material part for producing a semiconductor device, where the part is located outside of an electrolysis tank, comprises the steps of: (a) electrolyzing purified water in the electrolysis tank to prepare a fresh anodic water which contains hydrogen ion (H^+) and a fresh cathodic water which contains hydroxide ion (OH^-); (b) sep. the anodic water and the cathodic water from each other; and (c) separately drawing the fresh anodic water and the fresh cathodic water out of the electrolysis tank to continuously and selectively bring the fresh anodic water and the fresh cathodic water into contact with the surface or surfaces of the inorganic material part subject to wet treatment, where the drawing step is performed immediately after the sep. step.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-51675

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/46	A	9344-4D		
1/30				
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L			
	9272-4M	H 0 1 L 21/ 306	J	
	9272-4M		A	

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-218211
(22)出願日 平成5年(1993)8月10日

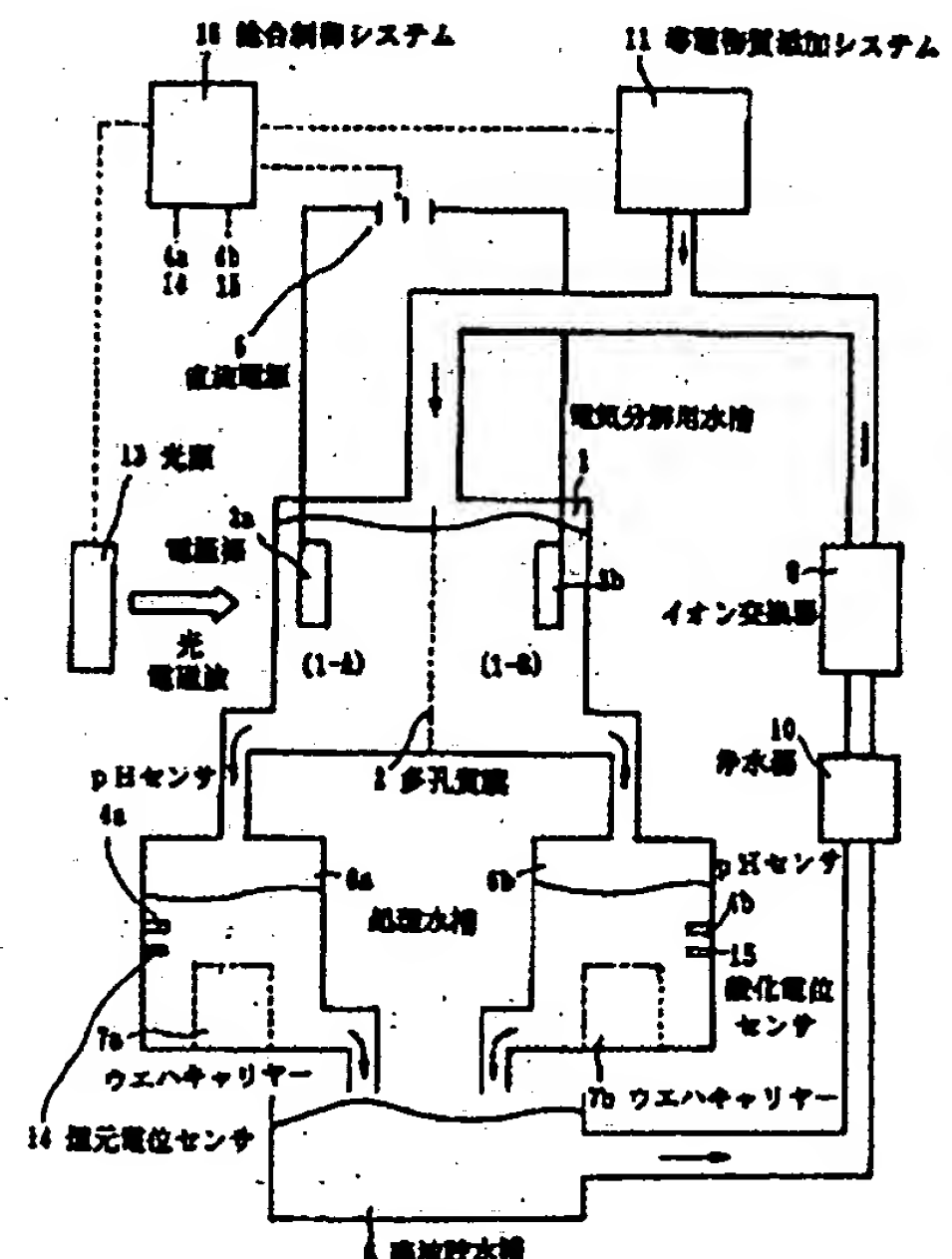
(71)出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72)発明者 青木 秀充
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(74)代理人 弁理士 館野 千恵子

(54)【発明の名称】 ウェット処理方法及び処理装置

(57)【要約】

【目的】 工業製品や医薬製品を製造するプロセスにおいて、洗浄、エッチング、後処理等のウェット処理でハロゲンやフロン、その他の難処理産業廃棄物による汚染を引き起こすことのないようにする。

【構成】 水の電気分解によって得られるH⁺イオン水またはOH⁻イオン水を洗浄、エッチングまたは後処理に用いる。水の電気分解は、0.4 μ m以下の短波長光またはX線、あるいは3 μ m以上の長波長光または電磁波を水または水溶液に照射しながら行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を電気分解することによって生成される新しいH⁺イオン水またはOH⁻イオン水を常時被処理物に供給することにより、被処理物の洗浄、エッチングまたは後処理を行うウェット処理方法であって、水の電気分解が、電気分解開始時または電気分解中に0.4μm以下の短波長光またはX線、あるいは3μm以上の長波長光または電磁波を水または水溶液に照射しながら行われることを特徴とするウェット処理方法。

【請求項2】 電気分解用水槽に水を供給する導入管と、内部にH⁺イオン水とOH⁻イオン水を分離する多孔質膜とが設けられ、前記導入管から導入された水を電気分解する電気分解用水槽と、該電気分解用水槽内に前記多孔質膜を介して設けられた電極対と、該電極対に直流電流を供給する直流電源と、前記電気分解用水槽で得られたH⁺イオン水とOH⁻イオン水をそれぞれ別々に貯溜すると共に、その中で被処理物処理する処理水槽と、前記電気分解用水槽に光、X線または電磁波を照射する光源と、前記処理水槽中のpH値および酸化還元電位を測定し、直流電源の電解電流強度および/または前記光源の光照射量または光強度を調整することにより、処理水槽中のイオン濃度および酸化還元電位を制御する総合制御システムが備えられていることを特徴とするウェット処理装置。

【請求項3】 電気分解開始時または電気分解中に0.4μm以下の短波長光またはX線、あるいは3μm以上の長波長光または電磁波を水または水溶液に照射しながら水を電気分解することを特徴とする電解水生成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、工業製品、医薬製品等の材料処理プロセスに用いられるウェット処理方法および処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境問題が新しい環境問題として各方面の関心を集めている。近代工業が盛んになり、工業廃棄物、医薬廃棄物や工業排水等が地球環境へ放出され地球規模での環境問題を引き起こしている。特に、工業製品や医薬製品を製造するプロセスにおいて、洗浄またはエッチング、後処理する場合、塩素等のハロゲンやフロンを含む溶液、塩酸等の酸性溶液やアルカリ溶液、またはハロゲンやフロンを含むガスを用いて処理が行われてきた。一方、市水を電気分解し、NaやCa濃度が高いアルカリイオン水を生成し、健康飲料水として利用したり、酸性イオン水を美容、洗顔水として利用する装置は古くから市販されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、洗浄処理等で用いられてきた塩素等のハロゲンやフロンを含む溶液、塩酸等の酸性溶液やアルカリ溶液、またはハロゲンやフ

ンを含むガスによって処理を施した場合には、ハロゲン化合物やフロン化合物等が形成され、処理が難しい産業廃棄物を生み出すことになる。本発明は、このような従来の問題点を解決するためになされたもので、難処理産業廃棄物による汚染を引き起こすことのない洗浄、エッチングまたは後処理に用いられるウェット処理方法および処理装置ならびに該ウェット処理方法に用いられる電解水生成方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、水を電気分解することによって生成される新しいH⁺イオン水またはOH⁻イオン水を常時被処理物に供給することにより、被処理物の洗浄、エッチングまたは後処理を行うウェット処理方法であって、水の電気分解が、電気分解開始時または電気分解中に0.4μm以下の短波長光またはX線、あるいは3μm以上の長波長光または電磁波を水または水溶液に照射しながら行われることを特徴とするウェット処理方法である。

【0005】また、この方法を実施するための処理装置は、電気分解用水槽に水を供給する導入管と、内部にH⁺イオン水とOH⁻イオン水を分離する多孔質膜とが設けられ、前記導入管から導入された水を電気分解する電気分解用水槽と、該電気分解用水槽内に前記多孔質膜を介して設けられた電極対と、該電極対に直流電流を供給する直流電源と、前記電気分解用水槽で得られたH⁺イオン水とOH⁻イオン水をそれぞれ別々に貯溜すると共に、その中で被処理物処理する処理水槽と、前記電気分解用水槽に光、X線または電磁波を照射する光源と、前記処理水槽中のpH値および酸化還元電位を測定し、直流電源の電解電流強度および/または前記光源の光照射量または光強度を調整することにより、処理水槽中のイオン濃度および酸化還元電位を制御する総合制御システムが備えられていることを特徴とする。

【0006】さらに、本発明によれば、電気分解開始時または電気分解中に0.4μm以下の短波長光またはX線、あるいは3μm以上の長波長光または電磁波を水または水溶液に照射しながら水を電気分解することを特徴とする電解水生成方法が提供される。

【0007】

【作用】本発明における処理方法は、従来から用いられてきた、ハロゲンやフロンを含む溶液、酸性溶液やアルカリ溶液、または、ハロゲンやフロンを含むガスを用いることなく、工業製品、医薬製品の材料処理を行うことができる。本処理方法によれば、常時新しく供給されるH⁺イオン水で処理することにより、半導体製造工程で用いられるシリコンウエハ上の重金属汚染物が除去される。これは、重金属がアルカリ性洗浄水中でOH基を配位子にもつ錯イオンになりやすいため、ウエハ表面に吸着しやすいが、H⁺イオン水は重金属とこのような錯イオンを形成しないため、ウエハ表面に吸着しにくい

である。

【0008】また、本処理方法は、電気分解時に直流電流を調整すること、あるいは後述する電気分解効率を高める物質の添加量を調整することによって、生成する水のpH値を制御することができる。この場合、金属材料は、アルベータダイヤグラムによれば、一定範囲のpH（例えば、Fe：pH3～10）で安定であるが、これより、pHが大きい場合や小さい場合には金属材料は溶解（エッチング）する。従って、工業製品や医薬製品を製造するプロセスにおいて、残留塩素等の残留ハロゲン物を除去する場合、H⁺イオン水を用いて、規定範囲内のpHで処理すれば、金属材料部分にダメージを与えることなく残留物除去ができる。たとえば、半導体製造工程におけるアルミニウム合金膜の微細加工では、塩素系のガスプラズマにてエッチングを施すが、エッチング後、残留する塩素をH⁺イオン水にてHClの形で除去し、その後活性になっているアルミニウム表面をOH⁻イオン水にて処理し、アルミニウム表面を安定化させることができる。この処理方法では、従来から用いられている純水によるウェット処理に比べ、腐食防止効果が大きく、加工されたアルミニウム膜や下地膜へのダメージが少ない。また、ガスアッシング処理に比べ、アルミニウム表面で直接対流を起こすため、配線膜の側面や表面に残留している塩素の除去効果大きい。また、規定範囲を超えるpHで金属材料を処理する場合は、エッチング溶液として利用できる。例えば、従来からHClや硝酸等で金属材料のウェットエッチングが行われてきたが、これらにかわる溶液として利用できる。

【0009】また、水の電気分解にあたっては、電気分解効率を高める物質を添加した状態で電気分解を行うことで、純水の抵抗値が下がり、生成効率が向上する。半導体製造工程等の、重金属による汚染が問題となるプロセスでは、電気分解効率を高める物質としては二酸化炭素または支持電解塩（第4アルキルアンモニウムとハロゲン以外のカチオンの組み合わせ）が好適である。支持電解塩の選択においては、自然酸化膜中に取り込まれやすいFe等の金属汚染を除去する場合には、フッ化アンモニウムを電解塩として用い、自然酸化膜と共にFeを除去する。表面酸化膜や金属部分にダメージを与えないような場合には、酢酸アンモニウムを用い、金属部分へのダメージを特に気にしない場合には、塩化アンモニウムを使用することが好ましい。純水の電気分解にてイオン水を生成する場合は電気分解の効率を向上するため、陽極と陰極間に高電解強度を印加して行うのが好ましい。この時の電解強度としては $10^3 \sim 10^4 \text{ V/cm}$ 程度が適当である。

【0010】また、洗浄、エッチングに用いるイオン水をより効率的に生成するためには、電気分解開始時または電気分解中に $0.4 \mu\text{m}$ 以下の短波長光またはX線、あるいは $3 \mu\text{m}$ 以上の長波長光または電磁波を水または

水溶液に照射しながら水を電気分解する。まず、電気分解中に $0.4 \mu\text{m}$ 以下の短波長光を照射することにより、水の電気分解は促進される。水の電気分解の原理の一例を示す。例えば、 0.1 N のNaOH溶液を分解する場合、酸素発生準位のエネルギー的な位置は、通常基準となる飽和甘こう電極電位（SEC）より 0.16 eV 下方にあり、水素発生準位は 1.07 eV 上方にある。従って、水の分解には理論的に 1.23 eV （ $1.07 \text{ eV} + 0.16 \text{ eV}$ ）以上の電圧を必要とする。実際には、上記のような溶液ではなく、より濃度が薄い溶液または純水を用いるうえ、両電極に電流を流すために必要な過電圧などを考慮すると、これよりかなり高い電圧を両電極間に印加しなければならない。このエネルギー準位差をエネルギーの高い光（短波長光）を照射することによって支援すれば、電気分解効率が向上することになる。また、電気分解開始後、定常電解電流に達するまでの時間、高エネルギーを有する短波長光を電解槽に照射することによっても効率的な電気分解を行うことができる。一方、長波長光は、 $3 \mu\text{m}$ 以上の遠赤外光やマイクロ波等の高周波を照射することにより水のクラスターを分断すると共に、イオン化の効率を向上させることができる。本方法によれば、純水またはより少ない電気分解効率を高める物質の添加で効率的にイオン化した電解水を生成でき、流水式でも、高いpHや高い酸化還元電位を有する電解水を得ることができる。

【0011】本発明により、従来から用いられてきたハロゲンやフロンを含む溶液、酸性溶液やアルカリ溶液、またはハロゲンやフロンを含むガスを用いることなく、工業製品、医薬製品の材料処理を行うことができる。例えば、従来からHCl過水、アンモニア過水や硝酸等で重金属汚染の除去やパーティクル除去等のウェット処理が行われてきたが、これらにかわる溶液として利用できる。さらに、本発明によれば使用済の廃液は、浄水器およびイオン交換器を通して純水とし、再利用することで水資源の有効活用を図ることができる。

【0012】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

実施例1

図1に本実施例のウェット処理装置の概略構成図を示す。図1の電気分解用水槽1に、イオン交換器9を通して生成された純水を純水導入管から供給する。電気分解用水槽1には、ポリシリコン等の多孔質膜2が隔膜として形成されており、それぞれの水槽（1-A）、（1-B）にはPtまたは炭素で形成された電極棒3a、3bが設置されている。この電極棒3a、3bに可変型の直流電源5を接続し、電解電流を流すことにより、陰極となる電極3aがある水槽（1-A）には陰極水（OH⁻イオン水）、陽極となる電極3bがある水槽（1-B）には陽極水（H⁺イオン水）を生成する。生成したOH⁻イオン水は処理水槽6aに、H⁺イオン水は処理水槽6

5

bに取り出される。半導体製造工程で代表的な被処理物となるSiウエハをウエハキャリア7aまたは7bに入れて、処理水槽6aまたは処理水槽6bに浸す。この場合、電解水(イオン水)は常時Siウエハに供給する流水形式をとる。処理水槽6aまたは処理水槽6bからでた廃液は廃液貯水槽8に貯め、その上澄み液は浄水器10とイオン交換器9を通して純水にし、純水導入管から電気分解用水槽1に導入して再利用する。

【0013】ここで、電気分解用水槽1のそれぞれの水槽(1-A, 1-B)に光源13より光を照射する。この光源13には、短波長発振光源として波長 $0.4\mu\text{m}$ 以下の光を照射できる紫外光源や、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の波長を照射できるX線源または γ 線源を用いる。また、長波長光の光源としては、 $3\mu\text{m}$ 以上の光を発振する遠赤外線源や $1000\mu\text{m}$ 以上の波長を発振するマイクロ波源を用いる。光は、電極棒3a, 3bに効果的に到達するよう水槽1の材質には石英等を用いる。Siウエハを洗浄する場合は、処理水槽6aの OH^- 水や処理水槽6bの H^+ 水のみで処理を施してもよく、また、 OH^- 水処理の後 H^+ 水処理を施しても、 H^+ 水処理の後 OH^- 水で処理を施してもよい。また、イオン交換器から供給された純水の抵抗値を下げ、電気分解効率を高めるために、二酸化炭素をバブリングして供給するか、もしくは酢酸アンモニウム等の支持電解塩を純水に添加する導電物質添加システム11を設置する。更に、処理水槽6a及び6bに設置したpHセンサ4a, 4bにて H^+ 濃度及び OH^- 濃度を検知し、還元電位センサ14および酸化電位センサ15にて還元電位および酸化電位を測定し、これらの結果を総合制御システム16を通して直流電源5の電界電流強度や、導電物質添加システム11からの導電物質の添加量、光源13の照射量または強度にフィードバックをかける。

【0014】

【発明の効果】工業製品や医薬製品を製造するプロセスにおいて、洗浄またはエッチング、後処理を行う場合、ハロゲンやフロンまたはその化合物、あるいは難処理産

6

業廃棄物による汚染を引き起こしているが、本発明によれば、上記のような環境汚染を引き起こすことなく処理が可能となる。また、純水に電気分解効率を高める物質を添加した場合も、それは微量で従来から利用されている酸、アルカリ溶液の役目を果たすため、プロセスコストの大幅な減少ができるうえ、廃棄物の量を激減できる。従って、地球環境へ放出され地球規模で引き起こされている環境問題の根源となっている工業廃棄物、医薬廃棄物や工業排水等を激減できる。また、処理廃液は純水として再利用することにより、水資源の有効活用にもなる。また、本発明による電解水生成方法によれば、流水形式の電解槽で、より高いpHや酸化還元電位を有する電解水を多量に効率的に生成し、洗浄やエッチングに利用できる。

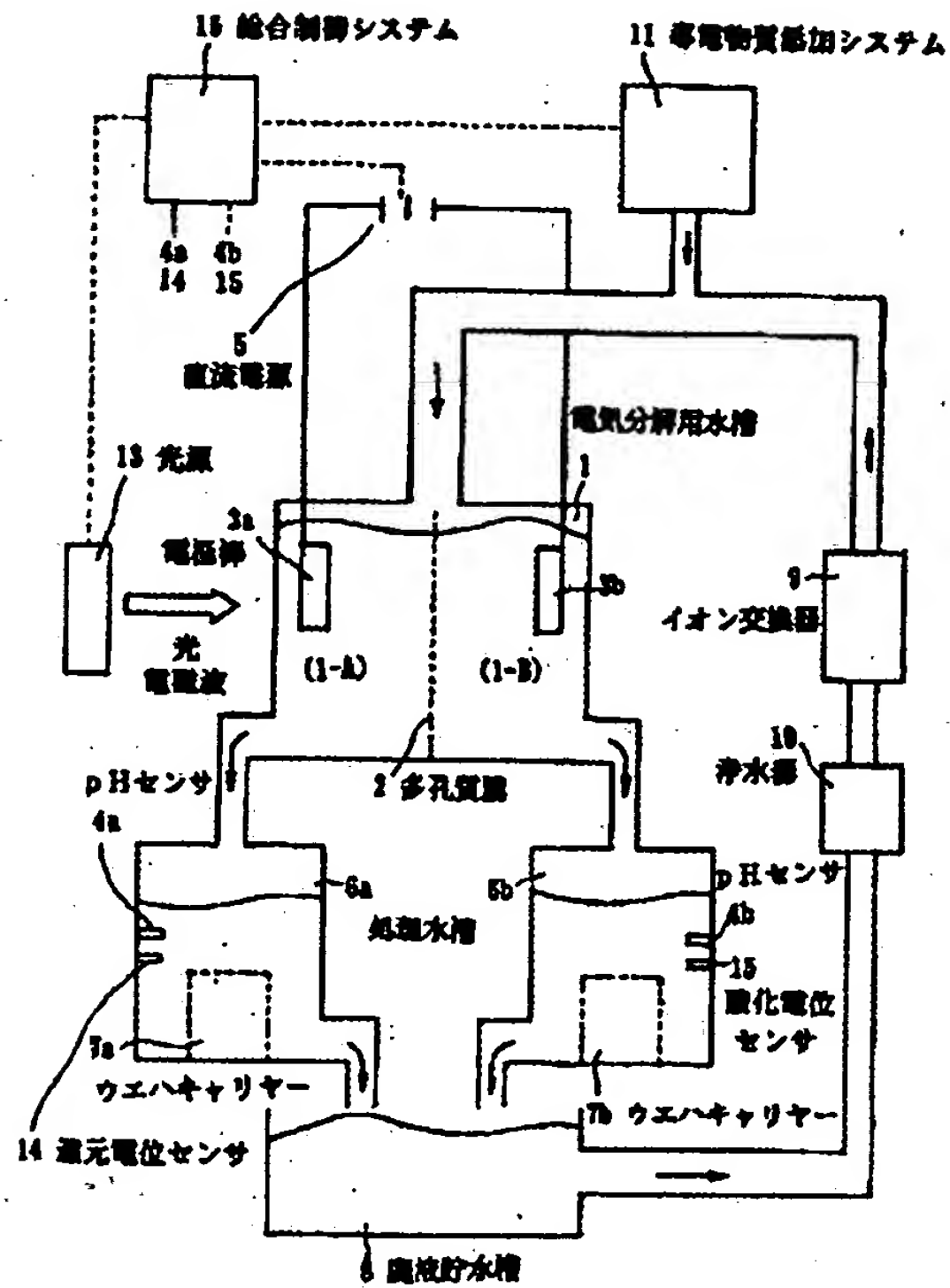
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるウェット処理装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 電気分解用水槽
- 1-A 陰極水(OH^- イオン水)水槽
- 1-B 陽極水(H^+ イオン水)水槽
- 2 多孔質膜(隔膜)
- 3a 電極棒(陰極)
- 3b 電極棒(陽極)
- 4a, 4b pHセンサ
- 5 直流電源
- 6a, 6b 処理水槽
- 7a, 7b ウエハキャリア
- 8 廃液貯水槽
- 9 イオン交換器
- 10 浄水器
- 11 導電物質添加システム
- 13 光源
- 14 還元電位センサ
- 15 酸化電位センサ
- 16 総合制御システム

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H01L 21/306

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

03560.062932